

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Jin-Hee, KIM et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: September 10, 2003

Examiner:

For: A NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND A LITHIUM SECONDARY BATTERY
COMPRISING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2003-15749

Filed: March 13, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: 9/10/03

By: 

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0015749
Application Number

출원년월일 : 2003년 03월 13일
Date of Application MAR 13, 2003

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사 외 1명
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD., et al.



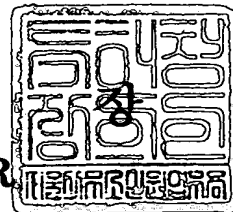
2003 년 07 월 10 일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.13
【발명의 명칭】	비수성 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지
【발명의 영문명칭】	A NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND A LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【출원인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김진희
【성명의 영문표기】	KIM, JIN HEE
【주민등록번호】	770422-2029831
【우편번호】	142-818
【주소】	서울특별시 강북구 미아6동 1265-241
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김진성
【성명의 영문표기】	KIM, JIN SUNG
【주민등록번호】	730128-1010917
【우편번호】	330-090
【주소】	충청남도 천안시 쌍용동 1561 월봉청솔아파트 204동 401호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

황상문

【성명의 영문표기】

HWANG, SANG MOON

【주민등록번호】

690919-1703313

【우편번호】

330-771

【주소】

충청남도 천안시 신방동 두레현대아파트 203동 1002호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

백민선

【성명의 영문표기】

PAIK, MEEN SEON

【주민등록번호】

611216-1010914

【우편번호】

330-768

【주소】

충청남도 천안시 신방동 한라동백2차아파트 107동 1703호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

김학수

【성명의 영문표기】

KIM, HAK SOO

【주민등록번호】

680324-1691018

【우편번호】

730-710

【주소】

경상북도 구미시 공단동 290번지

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
유미특허법인 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

26 면 26,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

38 항 1,325,000 원

【합계】

1,380,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장[추후제출]_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명의 리튬 이차 전지용 전해질은 리튬염; 비수성 유기 용매; 및 화합물 첨가제를 포함한다. 상기 화합물 첨가제는 초충전시 카보네이트계 유기 용매보다 양극 표면에서 먼저 산화 분해하여 양극 표면에 피막을 형성하여 양극 표면에서의 전해질의 산화 분해 반응을 억제한다. 따라서 고온 저장시 전지의 가스발생을 억제할 수 있으며 과충전시 안전성을 향상시킨다.

【대표도】

도 8

【색인어】

리튬이차전지, 전지의두께변화, 양극, 패시배이션층, 산화분해, 과충전

【명세서】**【발명의 명칭】**

비수성 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지{A NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND A LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 각형 리튬 이차 전지의 단면도.

도 2는 실시예 4 및 비교예 1의 전해질에 대하여 LSV(linear sweep voltametry)에 의한 분해개시전압 측정 결과를 보인 도면.

도 3은 실시예 1~5 및 비교예 1의 전해질을 포함하는 전지를 85℃의 고온 챔버에서 4일간 방치하여 24시간마다 그 두께를 측정한 결과를 보인 도면.

도 4는 실시예 6~8 및 비교예 1의 전해질을 포함하는 전지를 85℃의 고온 챔버에서 4일간 방치하여 24시간마다 그 두께를 측정한 결과를 보인 도면.

도 5는 실시예 15~18 및 비교예 1의 전해질을 포함하는 전지를 85℃의 고온 챔버에서 4일간 방치하여 24시간마다 그 두께를 측정한 결과를 보인 도면.

도 6은 실시예 19~26 및 비교예 1의 전해질을 포함하는 전지를 85℃의 고온 챔버에서 4일간 방치하여 24시간마다 그 두께를 측정한 결과를 보인 도면.

도 7은 실시예 4, 7, 16 및 비교예 1의 전해질을 포함하는 전지를 80℃에서 10일간 방치하여 두께 변화를 측정한 결과를 보인 도면.

도 8은 실시예 5, 8, 10, 17 및 비교예 1의 리튬 이차 전지를 1C에서 12V로 2시간 동안 과충전할 경우 전지의 온도를 측정한 결과를 보인 도면.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<9> 발명의 분야

<10> 본 발명은 비수성 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전지의 성능을 우수하게 유지하면서도 고온 저장시 전지의 두께가 팽창되는 것을 방지할 수 있고 과충전시 전지의 안전성을 향상시키는 비수성 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<11> 종래 기술

<12> 최근 첨단 전자산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, (결정질 또는 비정질) 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다.

<13> 도 1은 일반적인 비수계 리튬 이차 전지(1)의 단면도이다. 상기 전지는 리티에이티드 인터칼레이션 화합물을 양극(2) 및 음극(4)으로 사용하고 양극(2)과 음극(4) 사이에 세퍼레이터(6)를 삽입하여 이를 권취하여 전극조립체(8)를 형성한 다음 케이스(10)에 넣어 제조된다. 상기 전지의 상부는 캡 플레이트(12)와 가스켓(14)으로 밀봉한다. 상기 캡 플레이트(12)에는 전지의 과압 형성을 방지하는 안전밸브(safety vent)(16)가 설치될 수

있다. 상기 양극(2) 및 음극(4)에 각각 양극 탭(18)과 음극 탭(20)을 설치하고 절연체(22, 24)는 전지의 내부 단락을 방지하기 위하여 삽입된다. 전지를 밀봉하기 전에 전해질(26)을 주입한다. 주입된 전해질(26)은 세퍼레이터(6)에 함침된다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다.

<14> 리튬 이차 전지의 평균 방전 전압은 3.6~3.7 V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나 이런 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압영역인 0~4.2 V에서 전기화학적으로 안정한 전해질 조성이 요구된다. 이러한 이유로 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 비수성 카보네이트계 용매의 혼합물을 전해질로 사용하고 있다. 그러나 이러한 조성을 가지는 전해질은 Ni-MH 전지 또는 Ni-Cd 전지에 사용되는 수계(aqueous) 전해질에 비하여 이온전도도가 현저히 낮아 고율 충방전시 전지 특성이 저하되는 문제점이 있다.

<15> 리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름이라

고 한다. 충전 초기에 형성된 SEI 피막은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해질의 유기 용매들이 탄소 음극에 함께 코인터컬레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다. 따라서 일단 SEI 피막이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다. 즉, 음극의 탄소는 충전 초기에 전해질과 반응하여 음극 표면에 SEI 피막과 같은 패시베이션 층(passivation layer)을 형성하여 전해질이 더 이상 분해되지 않고 안정적인 충방전을 유지할 수 있도록 한다(*J. Power Sources*, 51(1994), 79-104). 이러한 이유로 리튬 이차 전지는 초기의 충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 패시베이션 층의 형성 반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클 라이프를 유지할 수 있다.

<16> 그러나 SEI 피막 형성 반응중 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하는 문제점이 있다(*J. Power Sources*, 72(1998), 66-70). 이러한 가스로는 비수성 유기 용매와 음극 활물질의 종류에 따라 H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 등이 될 수 있다. 전지 내부의 가스 발생으로 인하여 충전시 전지의 두께가 팽창된다. 또한 충전 후 고온 저장시 시간이 경과함에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열 에너지에 의하여 패시베이션 층이 서서히 붕괴되어 노출된 음극 표면과 주위의 전해질이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다.

<17> 상기와 같은 문제는 양극에서도 발생된다. 초충전시 양극 재료는 전해질과 반응하여 양극표면에 패시베이션 층을 형성하여, 더 이상의 전해질의 분해가 발생하지 않고 안

정적인 충방전을 유지할 수 있도록 한다. 음극에서와 마찬가지로 양극표면의 패시베이션 층 형성에 소모된 전하량은 비가역용량으로, 방전시 가역적으로 반응하지 않는 특징을 가지고 있다. 이러한 이유로 리튬 이온 전지는 초충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 패시베이션 층 형성반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클 라이프를 유지할 수 있다.

<18> 그러나 만 충전 상태에서의 고온저장 시(예를 들어 4.2V 100% 충전 후 85℃ 4일 방치) 패시베이션 층은 시간이 경과함에 따라 증가된 전기 화학적 에너지와 열에너지에 의해 서서히 붕괴되서, 주위의 전해질이 노출된 양극 표면과 반응하는 부 반응을 지속적으로 일으키게 된다. 이때 생성되는 주요 기체들은 카보네이트계 유기 용매의 분해로 생기는 CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ 등이 계속적으로 발생한다.

<19> 상기와 같은 음극 및 양극에서의 기체의 발생으로 전지 내부의 압력이 상승하게 된다. 이러한 전지 내압의 증가는 각형 전지와 리튬 폴리머 전지(PLI)가 특정 방향으로 부풀어오르는 등 전지의 특정면의 중심부가 변형되는 현상을 유발한다. 이로 인하여 전지의 전극군내 극판간 밀착성에서 국부적인 차이점이 발생하여 전지의 성능과 안전성이 저하되고 리튬 이차 전지의 세트 장착 자체를 어렵게 하는 문제점이 있다.

<20> 또한 과충전이나 열노출시에 전기적, 열적 에너지 증가로 인하여 패시베이션 층이 붕괴되고 노출된 극판과 전해질의 부반응이 지속적으로 일어난다. 이때 생성되는 기체들로 인하여 전지의 내압이 상승되고 전지의 변형(deform)을 유발하여 쇼트나 열폭주를 발생시킨다.

<21> 상기 문제점을 해결하기 위한 방법으로 일정 수준 이상의 내압 상승시 내부의 전해질을 분출시키기 위한 벤트 또는 전류 차단기(current breaker)를 장착하여 비수성 전해질을 포함하는 이차 전지의 안전성을 개선하는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 내압 상승으로 인하여 오작동의 위험까지 야기시키는 문제점이 있다.

<22> 또한 내압 상승을 억제하기 위하여 전해질에 첨가제를 주입하여 음극의 SEI 형성 반응을 변화시키는 방법이 알려져 있다. 그 예로, 일본 특허공개 제9-73918호에는 1% 이하의 디페닐 피크릴히드라질(diphenyl picrylhydrazyl) 화합물을 첨가함으로써 전지의 고온저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제8-321312호에는 1~20%의 N-부틸 아민류의 화합물을 전해질에 사용함으로써 수명 성능 및 장기 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있으며, 일본 특허공개 제8-64238호에는 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ 몰의 칼슘염을 첨가하여 전지의 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제6-333596호에는 아조 화합물을 첨가하여 전해질과 음극과의 반응을 억제시킴으로써 전지의 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있다. 또한 일본 특허공개 제7-176323호는 전해질에 CO₂를 첨가하는 방법을 개시하고 있고, 일본 특허공개 제7-320779호에는 전해질에 셀파이드계 화합물을 첨가하여 전해질 분해를 억제하는 방법이 기재되어 있다.

<23> 이와 같이 전지의 저장성과 안정성을 개선하기 위해서 소량의 유기물 또는 무기물을 첨가함으로써 SEI 피막과 같은 음극 표면에 적절한 피막 형성을 유도하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 첨가되는 화합물은 고유의 전기화학적 특성에 따라 초기 충방전시 음극인 카본과 상호작용하여 분해되거나 불안정한 피막을 형성하며, 그 결과로 전자내이온 이동성이 저하되고, 전지내부에 기체를 발생시키며, 내압을 상승시킴으로써 오히려 전지의 저장성과 안정성, 수명 성능 및 용량을 악화시키는 문제점이 있다.

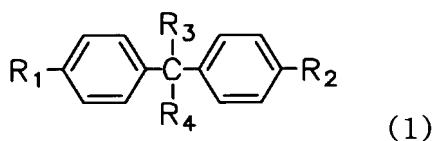
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <24> 본 발명의 목적은 고온 저장시 두께 변화를 유발하는 전지 내부의 가스의 발생을 억제할 수 있는 유기 화합물을 함유하는 리튬 이차 전지용 비수성 전해질을 제공하기 위한 것이다.
- <25> 본 발명의 다른 목적은 과충전 억제와 같은 전지의 안전성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공하기 위한 것이다.
- <26> 본 발명의 또다른 목적은 고온 저장 특성 및 안전성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

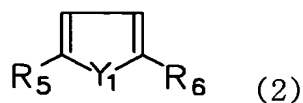
- <27> 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬염; 비수성 유기 용매; 및 하기 화학식 (1) 내지 (6)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다:

<28>



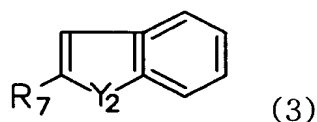
- <29> 상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 히드록시기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 및 할로젠 치환된 탄소수 2 내지 6의 알케닐기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 히드록시기이고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고, 바람직하게는 메틸기이다.

<30>



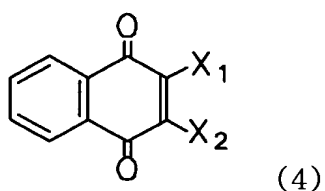
<31> 상기 식에서 Y_1 은 O, NR(여기서 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 바람직하게는 1-페닐술폰닐기이다.) 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 메틸기이다.

<32>



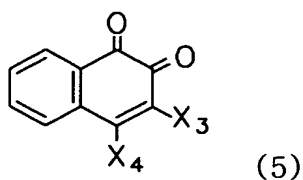
<33> 상기 식에서 Y_2 은 O, N 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_7 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

<34>



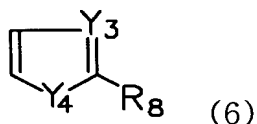
<35> 상기 식에서 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠이고, 바람직하게는 Cl 또는 Br이다.

<36>



<37> 상기 식에서 X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠이고, 바람직하게는 Cl 또는 Br이다.

<38>



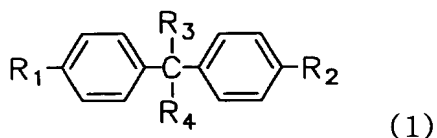
<39> 상기 식에서 Y_3 은 N, O, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 N이고, Y_4 는 NR' (여기서, R' 은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임), O, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 NH이고, R_8 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택된다.

<40> 본 발명은 또한 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

<41> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

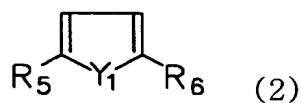
<42> 본 발명의 전해질은 리튬염을 함유하는 비수성 유기 용매에 하기 화학식 (1) 내지 (6)의 화합물을 첨가하여 제조된다:

<43>



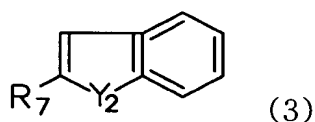
<44> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 히드록시기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 및 할로젠 치환된 탄소수 2 내지 6의 알케닐기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 히드록시기이고, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고, 바람직하게는 메틸기이다.

<45>



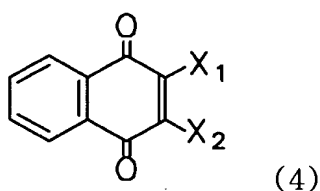
<46> 상기 식에서 Y_1 은 O, NR(여기서 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 바람직하게는 1-페닐술폰닐기이다.) 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 메틸기이다.

<47>



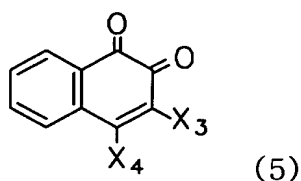
<48> 상기 식에서 Y_2 은 O, N 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_7 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

<49>



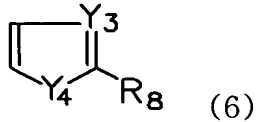
<50> 상기 식에서 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠이고, 바람직하게는 Cl 또는 Br이다.

<51>



<52> 상기 식에서 X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠이고, 바람직하게는 Cl 또는 Br이다.

<53>



<54> 상기 식에서 Y_3 은 N, O, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 N이고, Y_4 는 NR' (여기서, R' 은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임), O, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 NH이고, R_8 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택된다.

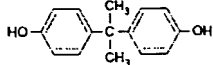
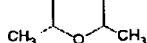
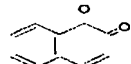
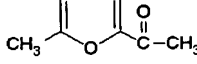
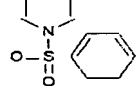
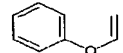
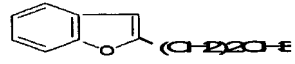

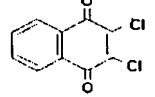
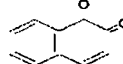
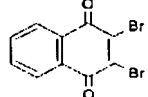
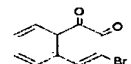
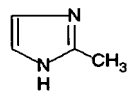
<55> 전지의 내압 상승을 유발하는 가스 발생을 방지하는 방법으로 종래기술에서는 주로 음극에 SEI 피막을 형성하여 음극과 전해질의 반응을 방지하는 방법이 주로 사용되어 왔다.

<56> 고온에서는 양극 표면에서의 전해질 분해가 활발하게 진행되어 이것이 전지 내압 상승의 주원인이 된다. 따라서 본 발명에서는 양극 표면에 패시베이션 층을 형성하여 양극 표면에서의 전해질의 산화 분해 반응을 억제하는 첨가제를 사용하는 것을 특징으로 한다. 이러한 첨가제들은 초충전시 카보네이트계 유기 용매보다 양극 표면에서 먼저 산화 분해하여 양극 표면에 피막을 형성한다. 이와 같은 피막 형성 반응에 의하여 상기 화합물 첨가제는 전지의 저온 특성이나 보존 특성 등 전지 특성에 영향을 저하시키지 않으면서, 만충전후 고온 저장시 전지의 두께 팽창을 억제할 수 있어 전지 세트 장착시 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

<57> 상기 화합물들은 전지 전압이 과충전 전압에 이르면 분해반응을 시작하고 가스를 발생함과 동시에 전기화학적으로 중합반응을 시작하여 양극 표면에 도전성 중합체 피막을 형성한다. 이 중합체 피막은 저항체로 작용함과 동시에 전해질중에 재용해되기 어려운 물질이므로 과충전 억제에 효과적으로 작용한다. 본 발명의 첨가제 화합물은 과충전 시 발열량을 감소시켜 열폭주 현상을 방지하여 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

<58> 또한 현재 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬-코발트계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물 등이 있는데, 이중 리튬-니켈계 또는 리튬-니켈-망간계 산화물은 가격이 저렴하며, 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 고온 저장시 가스 발생 등의 단점이 있어 사용이 제한되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 음극 활물질을 개질하려는 방법이 연구되어 왔다. 본 발명의 첨가제를 포함하는 전해질을 사용하면 양극 활물질로 리튬-니켈계 또는 리튬-니켈-망간계 산화물을 양극 활물질로 사용하거나, 통상의 탄소재 물질을 음극 활물질로 사용하여도 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있다.

<59> 상기 화합물의 바람직한 구체적인 예로는 하기 화학식으로 나타내어지는 비스페놀 A, 2,5-디메틸퓨란, 2-아세틸퓨란, 2-아세틸-5-메틸퓨란, 1-(페닐술포닐)피롤, 2,3-벤조퓨란, 2-부틸벤조퓨란, 티아나프텐, 2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논, 1,2-나프토퀴논, 2,3-디브로모-1,4-나프토퀴논, 3-브로모-1,2-나프토퀴논, 2-메틸 이미다졸 등이 있다. 이중에서 비스페놀 A, 2,5-디메틸퓨란, 2-부틸벤조퓨란, 티아나프텐 및 2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논이 바람직하게 사용된다.

<60>	No1	비즈페놀 A	
	No2	2,5-디메틸퓨란	
	No3	2-아세틸퓨란	
	No4	2-아세틸-5-메틸퓨란	
	No5	1-(페닐술포닐)피롤	
	No6	2,3-벤조퓨란	
	No7	2-부틸벤조퓨란	
	No8	티아나프텐	
	No9	2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논	
	No10	1,2-나프토퀴논	
	No11	2,3-디브로모-1,4-나프토퀴논	
	No12	3-브로모-1,2-나프토퀴논	
	No13	2-메틸 이미다졸	

<61> 상기 화합물은 전해질 총량에 대하여 0.01~10 중량%, 바람직하게는 0.01~5 중량%, 보다 바람직하게는 0.01~1 중량%, 가장 바람직하게는 0.01~0.5 중량%의 양으로 첨가된다. 상기 화합물의 사용량이 0.01 중량% 미만일 경우에는 전지 내부에서의 가스 발생 억제 효과를 기대하기 어렵고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 전지의 가역성을 손

상시킬 정도로 두꺼운 도전성 피막이 형성되므로 사이클 수명 특성 등 전지 성능이 저하되는 문제가 발생한다.

<62> 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합시켜 사용가능하다.

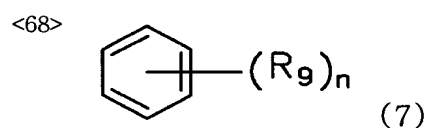
<63> 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.

<64> 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

<65> 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르로는 부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

<66> 상기 비수성 유기용매중 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

<67> 또한 본 발명의 비수성 유기 용매는 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 (7)의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

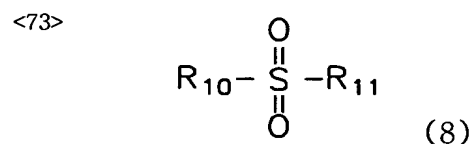


<69> (상기 식에서 R_9 는 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 n 는 0 내지 6의 정수이다.)

<70> 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등이 있다.

<71> 방향족 탄화수소계 유기용매는 카보네이트계 용매와 함께 사용되는 것이 바람직하는데, 이 경우 카보네이트계 용매/방향족 탄화수소계 용매의 부피비가 1:1 내지 30:1인 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

<72> 본 발명에서는 상기 화학식 (1) 내지 (6)의 화합물 첨가제와 함께 하기 화학식 (8)의 유기 설폰계 화합물이 전해질 첨가제로 사용될 수 있다:



- <74> 상기 식에서 R_{10} 및 R_{11} 는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_4$ 의 알케닐기 또는 $C_6 \sim C_{14}$ 의 아릴기이고, 어느 하나는 반드시 비닐기를 포함한다.
- <75> 유기 설폰계 화합물은 고온에서 음극에서의 가스발생을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 수명 특성과 용량 특성도 우수하게 개선할 수 있다. 상기 유기 설폰계 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%이다.
- <76> 본 발명의 리튬 이차 전지의 전해질은 통상 $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 안정하여 4V의 전압에서도 안정적인 특성을 유지한다. 본 발명의 전해질은 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지 등 모든 리튬 이차 전지에 적용될 수 있다.
- <77> 본 발명에서 리튬 이차 전지의 양극 재료로는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질 또는 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물이 사용될 수 있다. 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질의 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 또는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬 금속 산화물 또는 리튬 함유 칼코게나이드 화합물이 있다.
- <78> 리튬 이차 전지의 음극 재료로는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬 금속, 또는 리튬 합금 등이 사용될 수 있으며, 상기 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소 또는 탄소 복합체 등이 사용될 수 있다.

<79> 상기 활물질을 포함하는 슬러리를 적당한 두께와 길이로 박판의 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 본 발명의 비수성 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리비닐리덴 플루오라이드 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

<80> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<81> 실시예 및 비교예

<82> (실시예 1~26)

<83> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트(EC/EMC)가 1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1M의 LiPF_6 를 첨가하고, 전해질에 대하여 하기 표 1에 기재된 바와 같이 첨가제를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

<84>

【표 1】

전해질	첨가제	첨가량 (중량%)
실시예 1	비스페놀 A	0.25
실시예 2	비스페놀 A	0.5
실시예 3	비스페놀 A	0.75
실시예 4	비스페놀 A	1.0
실시예 5	비스페놀 A	2.0
실시예 6	2,5-디메틸퓨란	0.5
실시예 7	2,5-디메틸퓨란	1.0
실시예 8	2,5-디메틸퓨란	3.0
실시예 9	2-부틸벤조퓨란	0.5
실시예 10	2-부틸벤조퓨란	1.0
실시예 11	2-부틸벤조퓨란	3.0
실시예 12	티아나프텐	0.5
실시예 13	티아나프텐	1.0
실시예 14	티아나프텐	3.0
실시예 15	2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논	0.5
실시예 16	2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논	1.0
실시예 17	2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논	3.0
실시예 18	2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논	5.0
실시예 19	1,2-나프토퀴논	0.5
실시예 20	2,3-디브로모-1,4-나프토퀴논	0.5
실시예 21	3-브로모-1,2-나프토퀴논	0.5
실시예 22	2-아세틸 퓨란	0.5
실시예 23	2-아세틸-5-메틸 퓨란	0.5
실시예 24	2-메틸 이미다졸	0.5
실시예 25	1-(페닐술포닐)피롤	0.5
실시예 26	2,3-벤조퓨란	0.5

<85> (비교예 1)

<86> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트(EC/EMC)가 1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1M의 LiPF_6 를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

<87> 분해개시전압 측정

<88> 상기 실시예 2, 6, 9, 12, 15, 19, 20-26 및 비교예 1의 전해질에 대하여

LSV(linear sweep voltametry)에 의하여 분해 개시 전압을 측정하여 그 결과를 표 2에 기재하였다.

<89> 【표 2】

전해질	첨가제	분해개시 전압(V)
실시예2	비스페놀 A	4.40
실시예6	2,5-디메틸퓨란	4.10
실시예9	2-부틸벤조퓨란	4.34
실시예12	티아나프텐	4.26
실시예15	2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논	5.00
실시예19	1,2-나프토퀴논	5.05
실시예20	2,3-디브로모-1,4-나프토퀴논	5.05
실시예21	3-브로모-1,2-나프토퀴논	5.00
실시예22	2-아세틸 퓨란	4.96
실시예23	2-아세틸-5-메틸 퓨란	4.63
실시예24	2-메틸 이미다졸	4.57
실시예25	1-(페닐술포닐)피롤	4.68
실시예26	2,3-벤조퓨란	4.43
비교예 1	-	5.70

<90> 분해개시전압 측정 조건은 다음과 같다:

<91> 작업 전극: Pt; 기준 전극: Li-금속; 상대 전극: Li-금속

<92> 전압 범위: 3V~7V, Scan Rate: 5 mV/s.

<93> 표 2에서 보는 바와 같이 각 실시예들은 비교예 1에 비해서 분해 개시 전압이 낮은 것으로 나타났다. 따라서 상기 실시예의 전해질이 상기 분해 개시 전압에서 먼저 분해되어 양극 표면에 도전성 중합체 피막을 형성함을 알 수 있다.

<94> 실시예 4 및 비교예 1의 전해질에 대하여 LSV(linear sweep voltametry)에 의하여 분해 개시 전압을 측정하여 그 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2에서 보는 바와 같이 실시예 4의 분해개시전압은 4.4V 임에 비하여 비교예 1의 분해개시전압은 5.7V이었다. 비스페놀 A가 첨가된 실시예 4의 전해질이 상기 화합물이 첨가되지 않은 비교예 1의 전해질에 비하여 분해개시전압이 낮아 초기 충전시 먼저 분해되며 상기 분해개시전압에서 도전성 중합체 피막 형성 반응이 일어난다. 이때 형성된 도전성 중합체 피막은 카보네

이트계 유기용매의 분해를 막기 때문에 이들 유기용매의 분해로 인한 가스 발생을 억제할 수 있다. 이로써 전지의 내부 압력을 감소시켜 만충전 후의 전지의 두께 증가를 감소시킬 수 있다. 도 2에서 실시예 4의 LSV 곡선에서 4.5~5V(① 구간)에서 일정한 전류가 유지되는 것은 피막 형성 반응이 일어나기 때문이며, 6.5~7V(② 구간)에서 일정한 전류가 흐르는 것은 과충전시 안전성에 유리한 작용을 하는 것으로 추측된다.

<95> 리튬 이차 전지의 제조

<96> 양극 활물질로서 LiCoO_2 , 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 도전제로서 카본을 92:4:4의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극 활물질로서 결정성 인조흑연과 바인더로서 PVDF를 92:8의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 $15\mu\text{m}$ 의 구리 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 음극을 제조하였다. 상기 제조된 전극들을 두께 $25\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 권취, 압축하여 $30\text{mm} \times 48\text{mm} \times 6\text{mm}$ 인 각형 캔에 넣은 다음, 상기 실시예 1~26과 비교예 1의 전해질을 주입하여 각형 전지를 제조하였다.

<97> 충전 후 전지의 두께 변화 및 전지 수명 특성

<98> 상기 실시예 1~26 및 비교예 1의 전해질을 주입하여 제조된 리튬 이차 전지

에 대하여 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 166mA의 전류, 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후, 1 시간 방치후 166mA의 전류로 2.75V까지 방전하고 1시간 방치하였다. 이 과정을 3회 반복한 후 415mA의 전류로 3시간 동안 4.2V 충전 전압으로 만충전하였다. 그런 다음 85℃의 고온 챔버에서 4일간 방치하여 24시간마다 그 두께를 측정하여 초기 전지 조립 후 전지의 두께에 대한 충전 후 두께 변화율을 알아보았다. 그 결과를 표 3과 도 3 내지 도 6에 도시하였다. 표 3과 도 3-도 6의 결과는 10개의 테스트 셀의 평균치이다. 실시예 1~5의 결과를 도 3에 도시하고 실시예 6~8의 결과를 도 4에 도시하고 실시예 15~18의 결과를 도 5에 도시하고 실시예 19~26의 결과를 도 6에 도시하였다. 비교를 위하여 비교예 1의 결과를 함께 도시하였다.

<99> 상기 실시예 1~26 및 비교예 1의 전해질을 사용하여 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 CC-CV 조건하에서 1C에서 4.2V의 충전 전압까지 충전하고 CC 조건하에서 1C에서 3.0V의 컷-오프 전압까지 방전하였다. 이 충방전을 300회 반복하여 사이클에 따른 용량 유지율(수명 특성)을 측정하였다. 실시예 1~26 및 비교예 1의 수명 특성 결과를 하기 표 3에 기재하였다. 표 3의 데이터는 10개의 테스트 셀의 평균치이다.

<100>

【표 3】

	85℃ 4일 방치후 두께 증가율	100 사이클 후 용 량 유지율	300 사이클 후 용 량 유지율
실시예 1	10%	97%	90%
실시예 2	11%	96%	89%
실시예 3	9%	95%	88%
실시예 4	9%	93%	87%
실시예 5	12%	91%	85%
실시예 6	10%	97%	87%
실시예 7	10%	94%	88%
실시예 8	12%	95%	86%
실시예 9	12%	98%	85%
실시예 10	10%	97%	88%
실시예 11	9%	96%	89%
실시예 12	15%	98%	87%
실시예 13	12%	97%	88%
실시예 14	13%	96%	85%
실시예 15	10%	95%	84%
실시예 16	12%	93%	87%
실시예 17	11%	94%	86%
실시예 18	13%	92%	84%
실시예 19	7%	94%	83%
실시예 20	15%	95%	84%
실시예 21	16%	97%	84%
실시예 22	16%	97%	83%
실시예 23	14%	95%	85%
실시예 24	12%	96%	83%
실시예 25	14%	96%	85%
실시예 26	9%	93%	84%
비교예 1	30%	90%	80%

<101> 표 3 및 도 3 내지 도 6에서 비스페놀 A 등 첨가제가 첨가된 실시예 1~26의 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지가 아무것도 첨가되지 않은 비교예 1에 비하여 고온 저장 시 두께 팽창이 훨씬 감소한 것을 확인할 수 있다. 또한 100 및 300 사이클 후의 용량에 있어서도 실시예 1~26의 전해질을 사용한 전지는 비교예 1에 비하여 용량 감소가 적으며 수명특성이 우수함을 알 수 있다.

- <102> 상기 실시예 4, 7, 16 및 비교예 1의 전해질을 사용한 전지를 80℃에서 10일간 방치한 결과 두께 변화를 도 7에 도시하였다. 도 7에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 4, 7 및 16의 전해질을 사용한 전지가 비교예 1에 비하여 고온에서 장기간 방치하여도 두께 팽창이 훨씬 적은 것을 알 수 있다.
- <103> 실시예 5, 8 10 및 17 및 비교예 1의 리튬 이차 전지를 1C에서 12V로 2시간 과충전할 경우 전지의 표면온도를 측정하여 도 8에 도시하였다. 도 8에 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예 5, 8, 10, 및 17의 전지는 충전 후 약 40 분 가량이 지난 후에 온도 상승 폭이 적으며 이는 첨가제의 첨가로 발열량이 줄어들었기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 본 첨가제는 과충전시 열폭주를 방지하는 역할을 하여 전지의 안전성을 향상시킨다. 이에 비하여 비교예 1의 전지는 40분 경과 후 온도가 급격히 140℃ 이상으로 상승하는 것으로 나타났다.
- <104> 실시예 4, 7, 11, 14, 17, 19 및 비교예 1의 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 각각 10개씩 제조하여 열노출에 대한 안전성을 평가하였다. 각 리튬 이차 전지를 150℃에서 1시간 열노출시킬 경우 전지의 상태를 평가하여 하기 표 4에 기재하였다.

<105> 【표 4】

	열노출시 안전성*
실시예 4	9L0, 1L1
실시예 7	10L0
실시예 11	10L0
실시예 14	10L0
실시예 17	9L0, 1L1
실시예 19	8L0, 2L1
비교예 1	5L4, 5L5

<106> 주) *열노출 안전성: L 앞에 있는 숫자는 테스트 셀의 수를 의미한다.

<107> 과충전 안전성 평가 기준은 다음과 같다:

<108> (L0: 양호, L1: 누액, L2: 섬광, L2: 불꽃, L3: 연기, L4: 발화, L5: 파열)

<109> 표 4에 기재된 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 전지가 고온저장특성, 수명특성은 물론 과충전, 열노출 등의 안전성 면에서 비교예보다 월등히 우수한 것을 알 수 있다.

【발명의 효과】

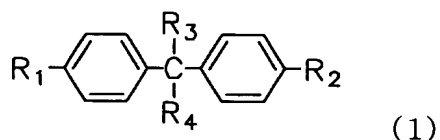
<110> 본 발명의 전해질에 첨가된 화합물 첨가제는 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매보다 먼저 분해되어 양극 표면에 피막을 형성함으로써 카보네이트계 유기 용매가 분해되는 것을 억제한다. 따라서 본 발명의 전해질이 적용된 리튬 이차 전지는 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인한 가스의 발생을 억제하여 전지의 내압을 감소시키고, 고온 저장시 전지의 두께가 팽창되는 것을 방지하며, 과충전시 전지의 안전성을 향상시킨다.

<111> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

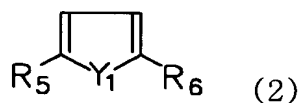
【특허청구범위】

【청구항 1】

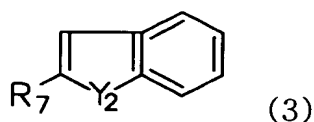
리튬염, 유기 용매 및 하기 화학식 (1) 내지 (6)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:



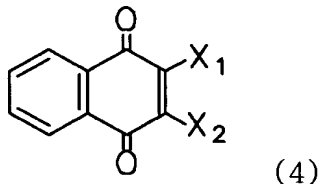
상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 히드록시기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 할로겐 치환된 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 및 할로겐 치환된 탄소수 2 내지 6의 알케닐기로 이루어진 군에서 선택되고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기임,



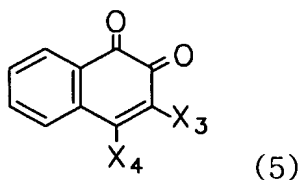
상기 식에서 Y₁은 O, NR(여기서 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 바람직하게는 1-페닐술폰닐기이다.) 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택됨,



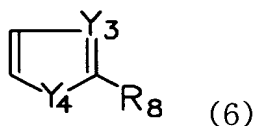
상기 식에서 Y_2 은 O, N 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_7 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴기로 이루어진 군에서 선택됨,



상기 식에서 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠임,



상기 식에서 X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠임,



상기 식에서 Y_3 은 N, O, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, Y_4 는 NR' (여기서, R' 은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임), O, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_8 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택됨.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 비스페놀 A, 2,5-디메틸퓨란, 2-부틸벤조퓨란, 티아나프텐, 2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논, 1,2-나프토퀴논, 2,3-디브로모-1,4-나프토퀴논, 2-아세틸퓨란, 2-아세틸-5-메틸퓨란, 2-메틸 이미다졸, 1-(페닐술포닐)피롤, 2,3-벤조퓨란 및 3-브로모-1,2-나프토퀴논으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~10 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~5 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~1 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~0.5 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 양극 표면에 패시베이션 피막을 형성하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 리튬염은 0.6 내지 2.0M의 농도로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 카보네이트는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 12】

제10항에 있어서, 상기 에스테르는 부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, 및 n-프로필 아세테이트으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 13】

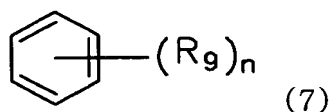
제10항에 있어서, 상기 카보네이트는 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트의 혼합용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매의 혼합용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 하기 화학식 7의 방향족 화합물인 리튬 이차 전지용 전해질:



상기 식에서 R_9 는 할로겐 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 n 는 0 내지 6의 정수임.

【청구항 16】

제14항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 17】

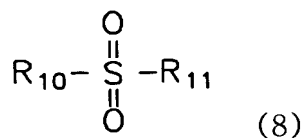
제14항에 있어서, 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 18】

제1항에 있어서, 상기 전해질은 유기 설펜계 화합물을 첨가제로 더 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 19】

제18항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물은 하기 화학식 (8)로 나타내어지는 것인 리튬 이차 전지용 전해질:



상기 식에서 R₁₀ 및 R₁₁는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, 바람직하게는 C₁~C₄의 알킬기, C₂~C₄의 알케닐기 또는 C₆~C₁₄의 아릴기이고, 어느 하나는 반드시 비닐기를 포함함.

【청구항 20】

제18항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 첨가되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 21】

리튬염; 비수성 유기 용매; 및 2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논, 비스페놀 A, 2,5-디메틸퓨란, 2-부틸벤조퓨란, 및 티아나프텐으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 22】

제21항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~5 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 23】

제22항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~1 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 24】

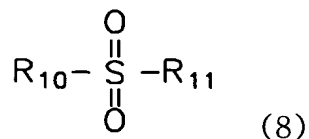
제23항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~0.5 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 25】

제21항에 있어서, 상기 전해질은 유기 설펜계 화합물을 첨가제로 더 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 26】

제25항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물은 하기 화학식 (8)로 나타내어지는 것인 리튬 이차 전지용 전해질:



상기 식에서 R₁₀ 및 R₁₁는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, 바람직하게는 C₁~C₄의 알킬기, C₂~C₄의 알케닐기 또는 C₆~C₁₄의 아릴기이고, 어느 하나는 반드시 비닐기를 포함함.

【청구항 27】

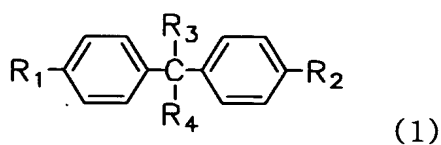
제25항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 첨가되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 28】

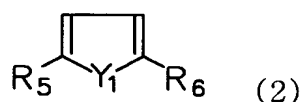
리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질 또는 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물을 양극 활물질로 포함하는 양극;

리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬 금속, 또는 리튬 합금을 음극 활물질로 포함하는 음극;

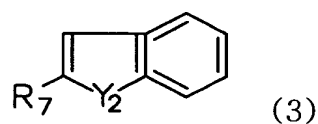
리튬염, 유기 용매 및 하기 화학식 (1) 내지 (6)으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지:



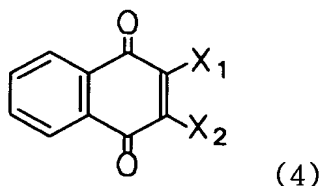
상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 히드록시기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 할로겐 치환된 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 및 할로겐 치환된 탄소수 2 내지 6의 알케닐기로 이루어진 군에서 선택되고, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기임,



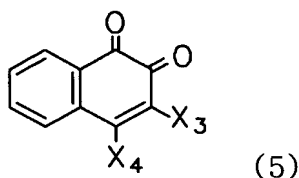
상기 식에서 Y_1 은 O, NR(여기서 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 아릴기, 바람직하게는 1-페닐술폰닐기이다.) 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 아세틸기로 이루어진 군에서 선택됨,



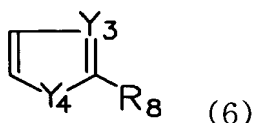
상기 식에서 Y_2 은 O, N 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_7 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 12의 아릴기로 이루어진 군에서 선택됨,



상기 식에서 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠임,



상기 식에서 X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠임,



상기 식에서 Y_3 은 N, O, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, Y_4 는 NR' (여기서, R' 은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임), O, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고, R_8 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택됨.

【청구항 29】

제28항에 있어서, 상기 양극 활물질은 리튬-니켈계 산화물 또는 리튬-니켈-망간계 산화물인 리튬 이차 전지.

【청구항 30】

제28항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 비스페놀 A, 2,5-디메틸퓨란, 2-아세틸퓨란, 2-아세틸-5-메틸퓨란, 1-(페닐술포닐)피롤, 2,3-벤조퓨란, 2-부틸벤조퓨란, 티아나프텐, 2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논, 1,2-나프토퀴논, 2,3-디브로모-1,4-나프토퀴논,

3-브로모-1,2-나프토퀴논, 및 2-메틸 이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 리튬 이차 전지.

【청구항 31】

제28항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~10 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지.

【청구항 32】

제28항에 있어서, 상기 화합물 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~5 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지.

【청구항 33】

제28항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 리튬 이차 전지.

【청구항 34】

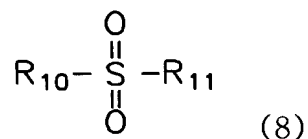
제28항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지.

【청구항 35】

제28항에 있어서, 상기 전해질은 유기 설펜계 화합물을 첨가제로 더 포함하는 리튬 이차 전지.

【청구항 36】

제35항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물은 하기 화학식 (8)로 나타내어지는 것인 리튬 이차 전지:



상기 식에서 R₁₀ 및 R₁₁는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, 바람직하게는 C₁~C₄의 알킬기, C₂~C₄의 알케닐기 또는 C₆~C₁₄의 아릴기이고, 어느 하나는 반드시 비닐기를 포함함.

【청구항 37】

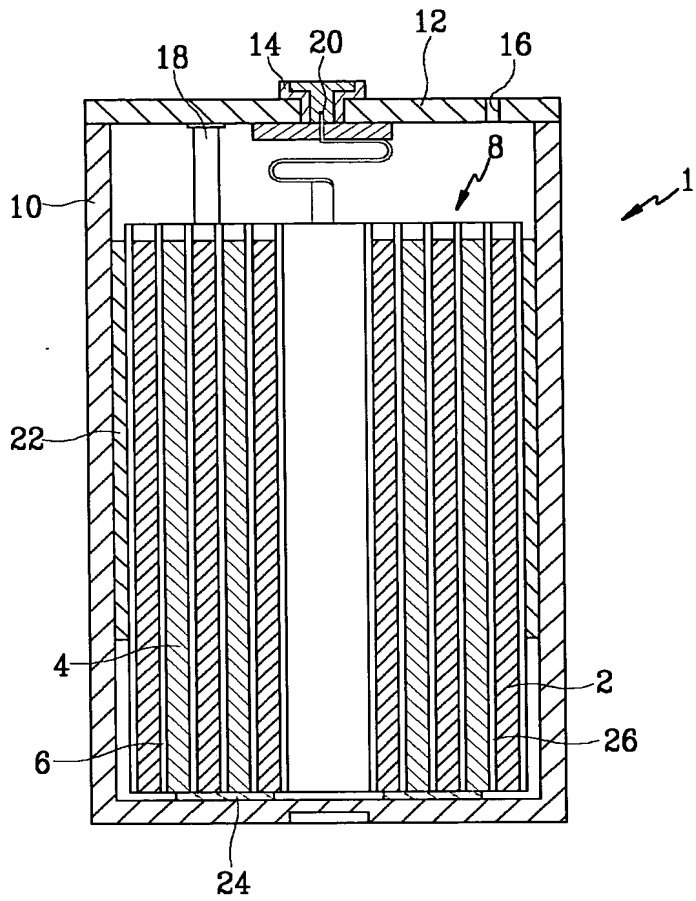
제36항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 첨가되는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 38】

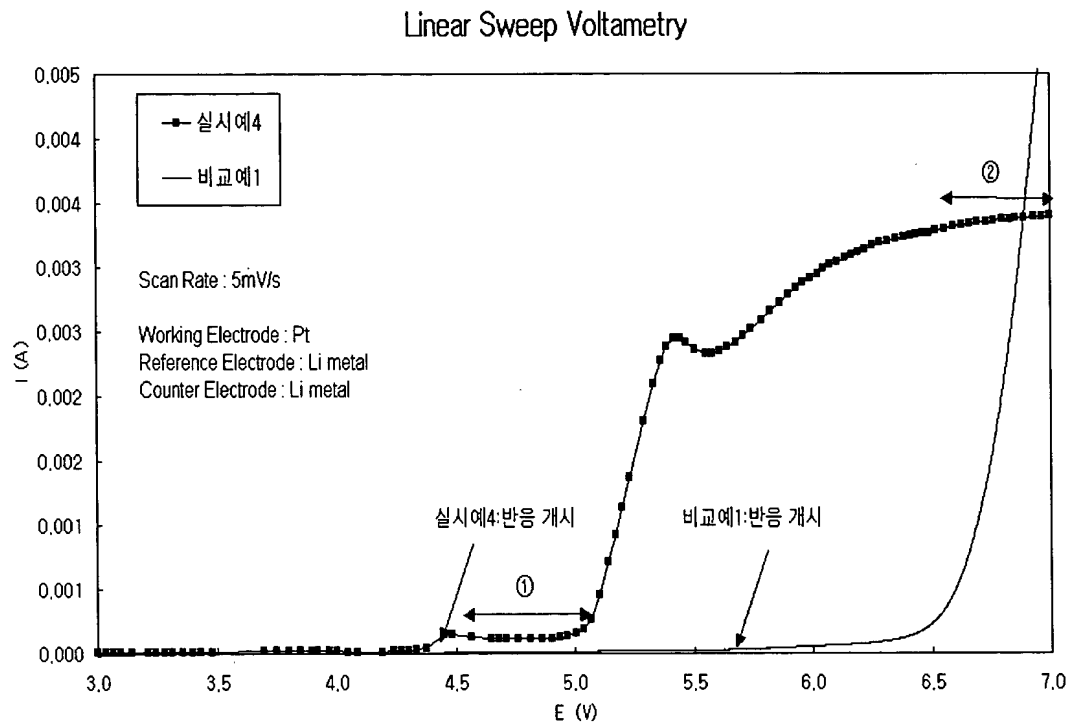
제28항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지가 리튬 이온 전지 또는 리튬 폴리머 전지인 리튬 이차 전지.

【도면】

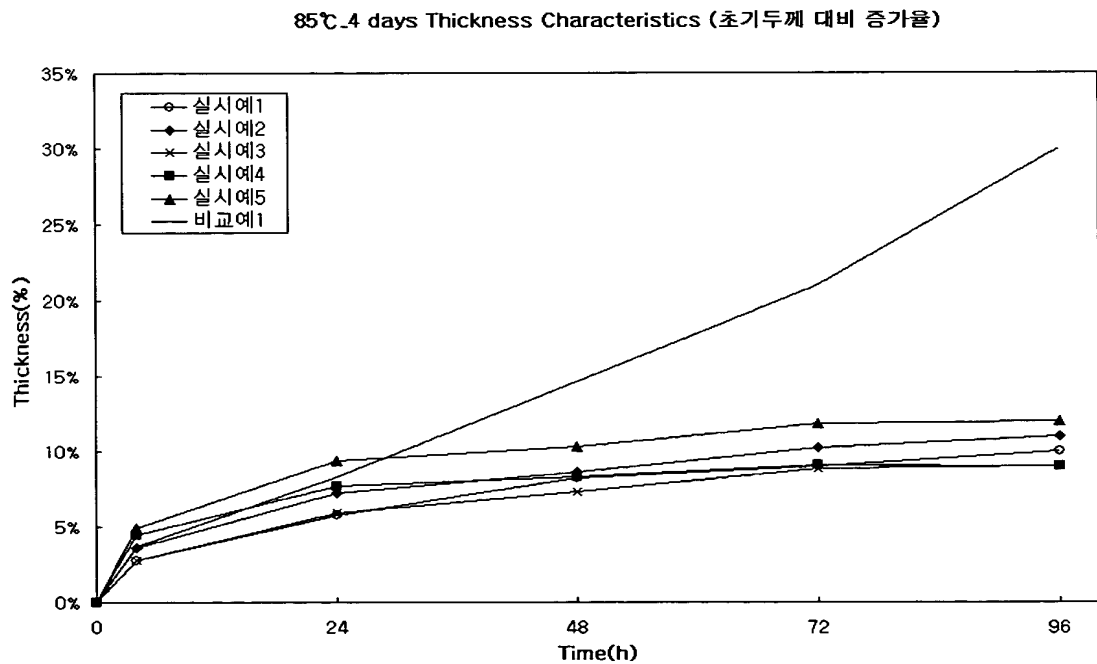
【도 1】



【도 2】

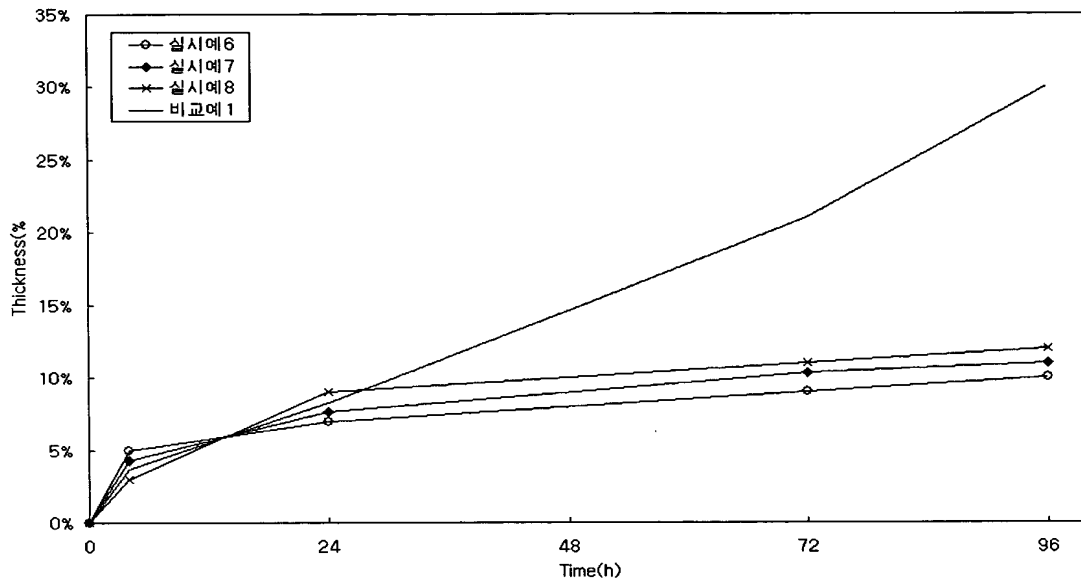


【도 3】



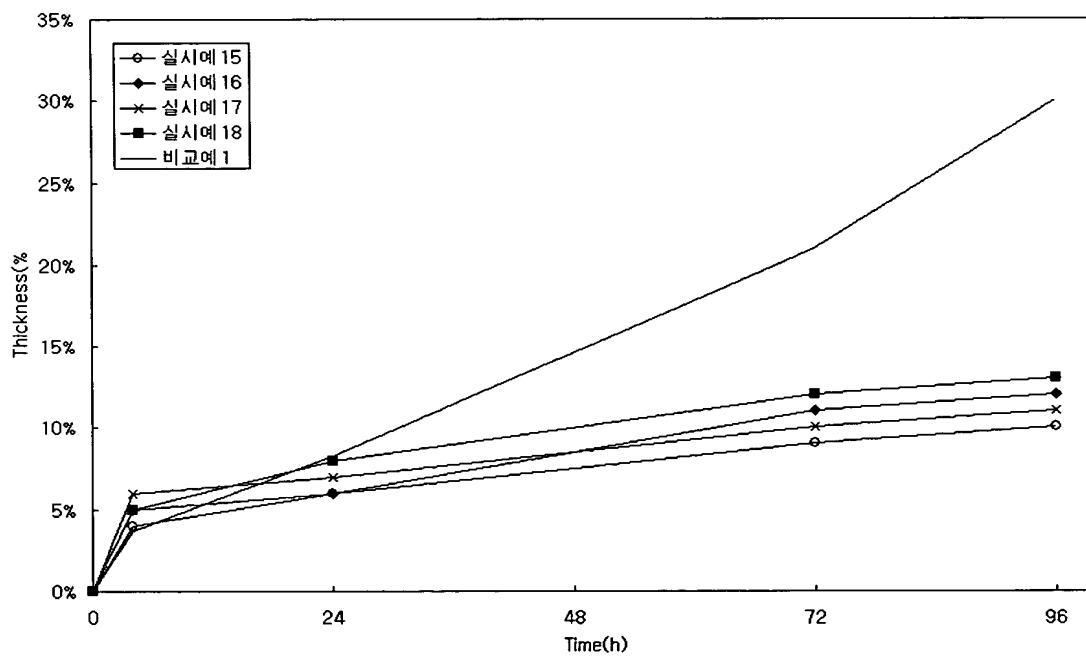
【도 4】

85°C_4 days Thickness Characteristics (초기두께 대비 증가율)



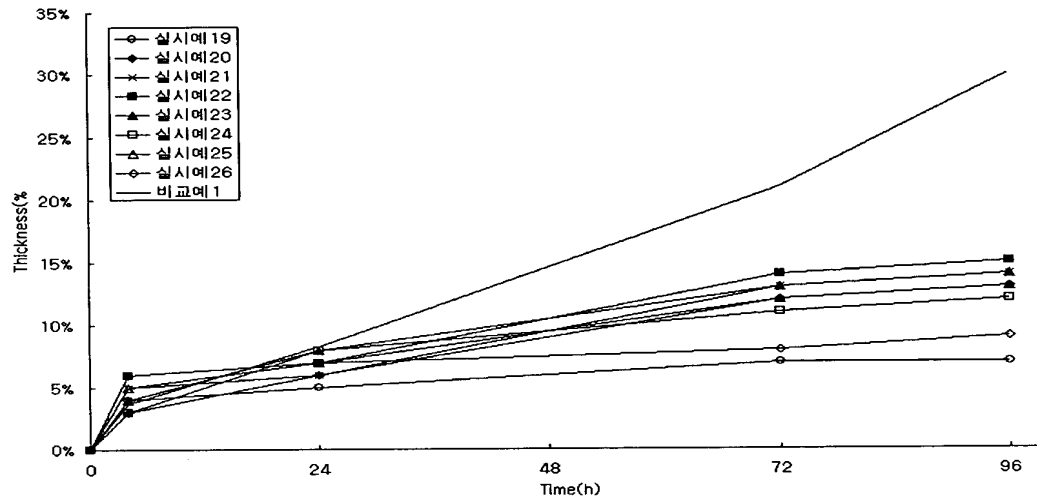
【도 5】

85°C_4 days Thickness Characteristics (초기두께 대비 증가율)



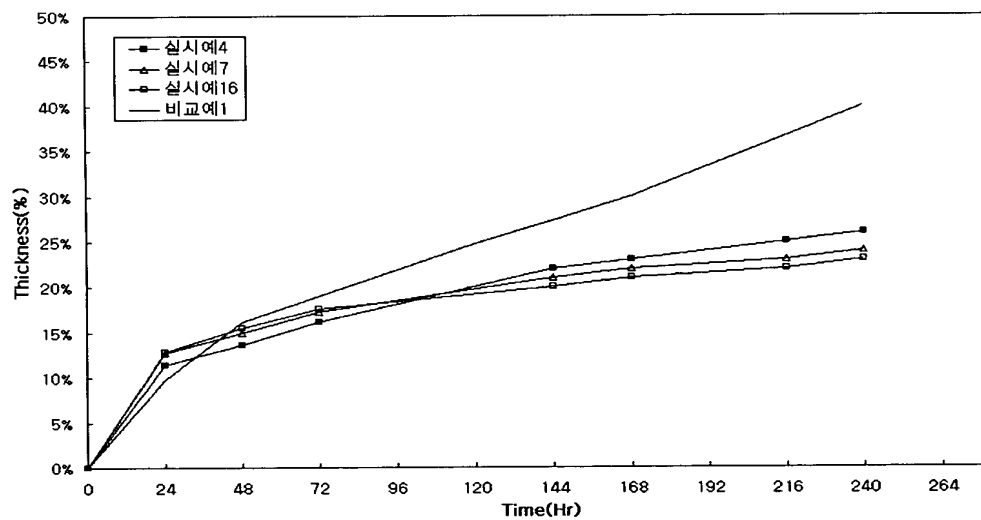
【도 6】

85℃_4 days Thickness Characteristics (초기두께 대비 증가율)



【도 7】

80℃_10 days Thickness Characteristics (초기두께 대비 증가율)





【도 8】

1C Overcharge Characteristics

